

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 2 of 9

File: DWPI

May 19, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-342094

DERWENT-WEEK: 199830

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multilayer oriented split film for mimeographic printing - has elongation of layers due to stress set based on thickness and number from drum surface satisfying predetermined equation

PRIORITY-DATA: 1996JP-0291803 (November 1, 1996)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 10128915 A</u>	May 19, 1998		009	B32B027/08

INT-CL (IPC): B32 B 7/06; B32 B 27/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10128915A

BASIC-ABSTRACT:

The film consists of a first polymer layer comprising at least one thermoplastic resin layer and a second polymer layer comprising an incompatible thermoplastic resin layer. The first and second layers are provided with an interlayer adhesive force of 0.1-20 g/cm. The outermost layer of the film consists of at least one first polymer layer. The film is formed with 'n' number of layers arranging the second and the first polymer layers alternately. The elongation of the second polymer layer at the extension temperature and the tensile strength of tau 2 (Kg/mm2) (Kg/mm2) is set at $d2q$ (micrometer), where d is the thickness of qth layer, and the elongation of the pth first polymer layer is set at $d1p$ (micrometer) at the extension extension temperature and tensile stress of tau 1 (Kg/mm2), where d is the thickness of the pth layer. 'p' and 'q' are the number of first and second polymer layers, respectively from the drum surface, satisfying the equation $p=2(m-1)$ and $q=2m$ where 'm' is an integer.

USE - For capacitors, magnetic tapes.

ADVANTAGE - Improves productivity and quality by choosing optimum elongation and extension temperature. Prevents breaking of film during processing capacitors.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-128915

(43)公開日 平成10年(1998)5月19日

(51)Int.Cl.⁶

B 3 2 B 27/08

7/06

識別記号

F I

B 3 2 B 27/08

7/06

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平8-291803

(22)出願日

平成8年(1996)11月1日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 遠藤 浩平

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 徳田 寛志

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人株式会社相模原研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 多層延伸フィルム

(57)【要約】

【課題】 多層延伸フィルムの層素材、厚み、延伸温度、延伸倍率を最適に選ぶことにより、該フィルムの厚み斑、生産性及び品質を向上させる。

【解決手段】 熱可塑性樹脂からなる第1ポリマー層の少なくとも1層と該ポリマー層と非相溶な熱可塑性樹脂からなる第2ポリマー層の少なくとも1層とが隣接しており、これら2層間の層間接着力が0.1~20g/cmの範囲にあり、最外層の少なくとも1層が第1ポリマー層からなり、第2ポリマー層と第1ポリマー層とが交互に存在するn層の多層延伸フィルムであって、第2ポリマー層のq層目の厚みを d_{2q} (μm)、延伸温度、延伸倍率での引っ張り応力(延伸応力)を τ_2 [kg/mm²]とし、第1ポリマー層のp層目の厚みを d_{1p} (μm)、延伸温度、延伸倍率での引っ張り応力(延伸応力)を τ_1 [kg/mm²]とし、これらが下記式

【数1】

$$\sum_{n=1}^n \tau_1 \cdot d_{1p} \geq \sum_{n=1}^n \tau_2 \cdot d_{2q} \cdots (1)$$

(但し、p、qはフィルムドラム面からの層数を示し、 n は整数で、 $p=2n-1$ 、 $q=2n$ である。)を満足することを特徴とする多層延伸フィルムである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂からなる第1ポリマー層の少なくとも1層と該ポリマー層と非相溶な熱可塑性樹脂からなる第2ポリマー層の少なくとも1層とが隣接しており、これら2層間の層間接着力が0.1～20g/cmの範囲にあり、最外層の少なくとも1層が第1ポリマー層からなり、第2ポリマー層と第1ポリマー層とが交互に存在するn層の多層延伸フィルムであって、第2ポリマー層のq層目の厚みをd2q(μm)、延伸温度、延伸倍率での引っ張り応力(延伸応力)を τ_2 [kg/mm²]とし、第1ポリマー層のp層目の厚みをd1p(μm)、延伸温度、延伸倍率での引っ張り応力(延伸応力)を τ_1 [kg/mm²]とし、これらが下記式

(1)

【数1】

$$\sum_{n=1}^n \tau_1 \cdot d_{1p} \geq \sum_{n=1}^n \tau_2 \cdot d_{2q} \cdots \cdots (1)$$

(但し、p、qはフィルムドラム面からの層数を示し、nは整数で、 $p=2m-1$ 、 $q=2m$ である。)を満足することを特徴とする多層延伸フィルム。

【請求項2】 第2ポリマー層がポリオレフィン層である請求項1記載の多層延伸フィルム。

【請求項3】 第1ポリマー層がポリエステル層である請求項1記載の多層延伸フィルム。

【請求項4】 請求項1の多層延伸フィルムを剥離して得られた第1ポリマー層からなる熱可塑性樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は互いに非相溶なポリマー層を隣接積層した多層延伸フィルム及びこれから剥離分離した熱可塑性樹脂フィルム(単層フィルム)に関し、さらに詳しくは互いに非相溶なポリマー層を隣接積層した、延伸性、生産性及び剥離性に優れた多層延伸フィルム及びこれから剥離し、表面欠点を軽減した熱可塑性樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】感熱孔版印刷用やコンデンサー用等の薄膜フィルムは、それらの加工工程において切断が起こり易いため、製品フィルムと非相溶な素材のキャリアフィルムを積層補強して加工を行い、加工完了後、加工された積層フィルムをキャリアフィルムから剥離し巻き取ることで、切断を軽減させる(特開昭64-14092号、特開平04-7198号等)ことが提案されている。

【0003】また、一般用フィルムや磁気記録用フィルム等を生産性よく製膜するために、互いに相溶しないポリマーを共押出して未延伸フィルムとなし、さらに少なくとも一軸延伸した後剥離して製品フィルムを一挙に2

つ以上製膜する方法(特開昭51-30862号、特開昭56-113427号、特開昭58-5226号等)が提案されている。

【0004】しかし、本発明者の知見では、この方法では異なる素材の多層フィルムを延伸することから、延伸条件が限られ、延伸張力の高い素材の延伸特性で製品となる層の厚み斑や、切断の頻度が決まったりするため、その延伸張力の配分適正化が必要である。また、第2ポリマー層の延伸応力が大きい場合、フィッシュアイ近傍にボイドが生じ、第1ポリマー層に転写し品質に影響を及ぼす表面欠点(以下、転写欠点ということがある)となり、生産性や品質を損なうという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記の欠点を改善し、製膜工程や加工工程での切断が少なく生産性に優れ、厚み斑や転写欠点が少なく製品歩留まり、品質の良好な多層延伸フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、厚み斑、切断の改良手段としては縦または横方向の第1ポリマー層にかかるトータル延伸張力が第2ポリマー層にかかるトータル延伸張力より大きいことが大変有効であること、さらに転写欠点の軽減手段としては第2ポリマー層中のフィッシュアイ近傍にかかる延伸応力を軽減してやることでボイドの発生が抑制され、転写欠点が大きくなりすぎず、製品品質に影響を及ぼす大きさのものが軽減されることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂からなる第1ポリマー層の少なくとも1層と該ポリマー層と非相溶な熱可塑性樹脂からなる第2ポリマー層の少なくとも1層とが隣接しており、これら2層間の層間接着力が0.1～20g/cmの範囲にあり、最外層の少なくとも1層が第1ポリマー層からなり、第2ポリマー層と第1ポリマー層とが交互に存在するn層の多層延伸フィルムであって、第2ポリマー層のq層目の厚みをd2q(μm)、延伸温度、延伸倍率での引っ張り応力(延伸応力)を τ_2 [kg/mm²]とし、第1ポリマー層のp層目の厚みをd1p(μm)、延伸温度、延伸倍率での引っ張り応力(延伸応力)を τ_1 [kg/mm²]とし、これらが下記式(1)

【0008】

【数2】

$$\sum_{n=1}^n \tau_1 \cdot d_{1p} \geq \sum_{n=1}^n \tau_2 \cdot d_{2q} \cdots \cdots (1)$$

【0009】(但し、p、qはフィルムドラム面からの層数を示し、nは整数で、 $p=2m-1$ 、 $q=2m$ である。)を満足することを特徴とする多層延伸フィルムである。

【0010】本発明における多層延伸フィルムは、互いに非相溶である熱可塑性樹脂の層が隣接する多層延伸フィルムであって、各層の層間接着力が0.1~20g/cm以下であり、且つ第1と第2ポリマー層の延伸温度での延伸倍率における応力、いわゆる延伸応力が異なる多層延伸フィルムである。

【0011】本発明における熱可塑性樹脂としては、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリフェニルスルファイド、ポリスルホン、ポリアミド、ポリカーボネート等を挙げることができる。また、かかる熱可塑性樹脂の中、溶解度パラメータの差が1以上で且つ延伸温度での延伸応力が異なる樹脂を組み合わせて多層延伸フィルムを構成する。第1ポリマー層としてはポリエステル、ポリフェニルスルファイド(PPS)、ポリスルホン等の樹脂を使用することが好ましく、第2ポリマー層としてはポリオレフィン、更にはポリプロピレン、ポリメチルペンテン等を使用することが好ましい。

【0012】本発明における多層延伸フィルムは、第1ポリマー層の少なくとも1層と第2ポリマー層の少なくとも1層とが隣接し、かつ最外層の少なくとも1層が第1ポリマー層からなる構成であれば、その層数は特に限定されない。ただし、3層以上の多層延伸フィルムであるときには、第1と第2ポリマー層とは交互に存在するようにする。この層構成の具体例を、第1ポリマー層がポリエステル(E層)からなり、第2ポリマー層がポリオレフィン(O層)からなる場合で説明すると、E層/O層からなる2層フィルム、E層/O層/E層からなる3層フィルム、E層/O層/E層/O層/E層からなる5層フィルム等を好ましく挙げることができる。この中、E層/O層/E層からなる3層フィルムが特に好ましい。

【0013】本発明における多層延伸フィルムは第1ポリマー層と第2ポリマー層の層間接着力が0.1~20g/cm以下であり、特に0.1~10g/cm以下であることが好ましい。この層間接着力が0.1g/cmより小さいと多層フィルムをロール状に巻いて保管する際や搬送する際に層間剥離や層間ずれが起こり、皺、破れなどのトラブルが生じ、また延伸処理に供する前に多層フィルムが剥離するトラブルが発生することがある。一方、この層間接着力が20g/cmを超えると、層間接着力が強すぎて多層フィルムを分離する際にフィルムが破れたりピンホールが生じたりするため好ましくない。

【0014】本発明における多層延伸フィルムは、第1ポリマー層の未延伸時の延伸温度、延伸倍率における応力と第1ポリマー層のトータル厚みを掛け合わせた、いわゆる延伸張力が、第2ポリマー層の同じ延伸張力より勝っている場合、延伸時発生する厚み斑や切断が良好となり好ましい。延伸張力は延伸温度、延伸倍率、延伸による歪み速度に依存することは勿論、素材によっても異

なるため、それらを適当に組み合わせることによって、厚み斑や切断を軽減することができる。歪み速度に関しては、生産機の製膜では、数100%/秒~数1000%/秒であり、歪み速度の影響は20%/秒程度で飽和することから、大きく延伸応力に影響を及ぼすケースは少ない。延伸温度、延伸倍率に関しては、延伸応力に大きな影響を及ぼし無視できない。特にポリプロピレンのように延伸温度に鈍感な素材も存在し、他層の延伸応力とのバランスを延伸温度、倍率の調整により、厚み斑や切断を良好化させることができる。

【0015】ここでいう延伸張力は、直接延伸する時に測定することが好ましいが、手間や精度の面で問題があり、別途、後で詳しく述べる加熱引っ張り試験で求めることが好ましい。加熱引っ張り試験では延伸温度、延伸倍率、延伸時の歪み速度の条件下で測定した引っ張り応力に断面積をかけ合わせて延伸張力を求めることができる。延伸張力は測定サンプルの幅を一定にして測定することで、延伸応力と延伸後の厚みとの積を延伸張力として比較することができる。第1ポリマー層と第2ポリマー層からなる多層フィルムの場合では、同種のポリマー層の総厚と延伸応力をかけ合わせた値がそのポリマー層の延伸張力であり、冒頭で述べた条件は、次の式に従うことと同等である。

【0016】

【数3】

$$\sum_{n=1}^n \tau \cdot l \cdot d \cdot l p \geq \sum_{n=1}^n \tau \cdot 2 \cdot d \cdot 2q \cdots \cdots (1)$$

【0017】但し、n層の多層フィルムにおいて、第2ポリマーの未延伸フィルムの延伸温度、延伸倍率での引っ張り応力を $\tau 2$ [kg/mm²]とし、第1ポリマーの前記と同じ引っ張り応力を $\tau 1$ とし、ドラム面からの層数をp、qとし、nは整数で、 $p=2n-1$ 、 $q=2n$ である。

【0018】この条件を満たす多層延伸フィルムは、その延伸の際、延伸張力が高い素材に従って延伸されるため、剥離分離後製品となる第1ポリマー層の延伸張力が高いとキャリアフィルムである第2ポリマー層の延伸特性の影響を受けず厚み斑の良好な製品フィルムを得ることができる。また、第2ポリマー層は高い延伸応力を受けることなく安定に延伸されるため、混入異物近傍の受ける応力が低くてすむため、ボイドを発生させず、製品となる第1ポリマー層の大きな転写欠点発生を軽減できる。

【0019】本発明における多層延伸フィルムは、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムのいずれでもよいが、特に二軸延伸フィルムが二軸方向の機械特性に優れるため好ましい。多層延伸フィルムの厚みは、第1ポリマー層と第2ポリマー層の延伸応力によって設定する必要があるが、その範囲としては、例えば二軸延伸フィルムの場合には、多層延伸フィルムの総厚みが3~100 μ

m、特に5〜50 μ mであり、第2ポリマー層の1層当たりの厚みが0.2〜80 μ m、特に0.5〜30 μ mであり、第1ポリマー層の1層当たりの厚みが0.5〜50 μ m、特に1〜30 μ mであることが分離時の切断、生産性、設備コスト面から好ましい。また、一軸延伸フィルムの場合には、多層延伸フィルムの総厚みが15〜300 μ m、特に15〜150 μ mであり、第2ポリマー層の1層当たりの厚みが0.6〜250 μ m、特に1.5〜90 μ mであり、第1ポリマー層の1層当たりの厚みが1.5〜150 μ m、特に3〜90 μ mであることが生産性、設備コスト面から好ましい。

【0020】本発明における多層延伸フィルムは、前記したように、隣接する層が互いに非相溶性の熱可塑性樹脂からなるが、その中でも第2ポリマー層がポリオレフィンからなることが好ましい。このポリオレフィンは、オレフィンの単一重合体、共重合体のどちらでも構わないが、共重合体の方が延伸応力が低い傾向にあり、組み合わせることのできる第1ポリマー層の樹脂の種類や延伸条件を広げることができるという利点を有し好ましい。かかるポリオレフィンとしては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン或いはこれらの共重合体を挙げることができるが、好ましくはポリプロピレンやポリ4メチルペンテン-1が挙げられる。また、ポリプロピレンの中でも、メルトフローレイト(MFR: g/10分)20のホモポリプロピレンに比べ、MFR20のエチレン-プロピレン共重合体は100℃で3.5倍延伸した場合の延伸応力は3分の2程度と、またMFR25のエチレン-プロピレンブロックコポリマーの場合は3分の1程度と低く、第1ポリマー層の種類にもよるがエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体を第2ポリマー層として使用することが好ましい。

【0021】本発明における第2ポリマー層は、多層フィルムをキャストするとき該フィルムのキャストドラムへの静電密着性を十分なものとするために、スルホン酸四級ホスホニウム塩を0.001〜1wt%含有することが好ましい。また、ポリオレフィンは第1層を構成する熱可塑性樹脂の融点(Tm)より15℃高い温度での熔融状態における体積固有抵抗値が、50Hzの交流電圧の測定条件において、 $0.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。体積固有抵抗値がこの範囲にあると、キャストの際に多層フィルムへの静電荷の印加が強くなり、冷却ドラムと多層フィルムとの密着が良好なものとなる。

【0022】また、第1ポリマー層と第2ポリマー層であるポリオレフィン層との接着力を調整するために、潤滑剤を例えば0.001wt%、更には0.005〜0.5wt%配合することができ、また配合することが好ましい。

【0023】この潤滑剤は、常温で液体であっても固体であってもよいが、融点或いは軟化点が200℃以下のものであることが好ましい。この潤滑剤の具体例として、下記のことを挙げることができ、これらの2種類以上を用いてもよい。

【0024】A. 脂肪族炭化水素：流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等

B. 高級脂肪酸またはその金属塩：ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ヒドロキシステアリン酸、硬化油、モンタン酸ナトリウム等

C. 脂肪族アミド：ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ベヘンアミド、メチレンビスステアラミド等

D. 脂肪酸エステル：n-ブチルステアレート、メチルヒドロキシステアレート、ミリスチルセロチネート、高アルコール脂肪酸エステル、エステル系ワックス等

E. 脂肪酸ケトン：ケトンワックス等

F. 脂肪アルコール：ラウリルアルコール、ステアリアルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール等

G. 脂肪酸と多価アルコールの部分エステル：グリセリン脂肪酸エステル、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、ソルビタン酸エステル等

H. 非イオン系界面活性剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等

I. シリコン油：直鎖状メチルシリコン油、メチルフェニルシリコン油、変成シリコン油等

J. フッ素系界面活性剤：フルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等

【0025】また、ポリオレフィンには、多層延伸フィルムから剥離分離したポリオレフィンフィルムの巻き取り性を向上させるために、平均粒径が0.001〜5.0 μ m程度の有機や無機の微粒子を、例えば0.01〜2.0wt%の割合で配合含有させることが好ましい。かかる微粒子としては、例えば乾式シリカ、湿式シリカ、乾式シリカ、ゼオライト、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、カオリン、カオリナイト、クレイ、タルク、酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、水酸化アルミニウム、酸化カルシウム、グラファイト、カーボンブラック、酸化亜鉛、炭化珪素、酸化銀等の無機微粒子、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコーン樹脂粒子等の有機粒子を挙げることができる。

【0026】尚、ポリオレフィン層には、必要に応じて

て、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、傾向増白剤、可塑剤、紫外線吸収剤、他の樹脂等を添加することができる。

【0027】本発明において第2ポリマー層と非相溶な第1ポリマー層としてはポリエステルが好ましい。その場合、ポリエステル層を構成するポリエステルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる線状ポリエステルである。

【0028】このジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニールジカルボン酸、ジフェニールエーテルジカルボン酸等を挙げることができる。これらの中、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。これらの中、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールが好ましく、特にエチレングリ

コールが好ましい。

【0029】かかるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートまたはポリブチレンテレフタレートが多層フィルムから剥離したポリエステル層（単層フィルム）の機械的特性や熱的特性等が優れたものとなるため好ましい。

【0030】このポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートあるいはポリブチレンテレフタレートは、ジカルボン酸成分或いはグリコール成分等を例えば10モル%以下の割合で共重合したポリエステルであってもよく、3官能以上の多価化合物をポリエステルが実質的に線状となる範囲（例えば5モル%以下）で少量共重合したポリエステルであってもよい。

【0031】前記の共重合成分は、ポリエチレンテレフタレートの場合には、酸成分としてイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸等を挙げることができ、グリコール成分としてプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。

【0032】ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの共重合成分としては、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸等を挙げることができ、グリコール成分として1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができ

る。

【0033】ポリブチレンテレフタレートの共重合成分としては、酸成分としてイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸等を挙げることができ、グリコール成分としてエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。

【0034】ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートおよびポリブチレンテレフタレートの共重合成分としては上記の成分の他に、例えばヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等のジカルボン酸成分、1, 3-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物等のグリコール成分を挙げることができる。上記のポリエステルには、単独重合体或いは共重合体を用いることができ、またこれらのポリエステルをブレンドしたものを用いることができる。

【0035】ポリエステル層を構成するポリエステルは融点（ T_m ）より15℃高い温度での溶融状態における体積抵抗値が、50 Hzの交流電圧の測定条件において $0.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。体積固有抵抗値がこの範囲にあるとキャストングの際に多層フィルムへの静電荷の印加が強くなり、冷却ドラムと多層フィルムとの密着が良好なものとなる。かかる体積固有抵抗値を有するポリエステルは、例えばアルカリ金属塩を有する化合物が配合されているか、またはスルホン酸四級ホスホニウム塩が共重合されているかで得ることができ、多層フィルムと冷却ドラムとの良好な密着性を得ることができる。

【0036】本発明における第1ポリマー層のポリエステル層としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートが特に好ましく、更にポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは延伸温度が高く、延伸応力も高いため、選択できる第2ポリマー層の種類や延伸条件も広げることができるため好ましい。

【0037】また、第1ポリマー層には剥離分離したフィルムの巻き取り性を向上させ、且つ各用途の必要とされる表面性をもたせるために平均粒径が0.001～5.0 μm 程度の有機や無機の微粒子を、例えば0.01～2.0 wt%の割合で配合含有させることが好ましい。かかる微粒子としては、例えば乾式シリカ、湿式シリカ、ゼオライト、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、カオリン、カオリナイト、クレイ、タルク、酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、水酸化アルミニウム、酸化カルシウム、グラファイト、カーボンブラック、酸化

亜鉛、炭化珪素、酸化銀等の無機微粒子、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子等の有機粒子を挙げることができる。

【0038】尚、ポリエステルまたはPPS層には、必要に応じて潤滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、傾向増白剤、可塑剤、紫外線吸収剤、他の樹脂等を添加することができる。

【0039】本発明における多層延伸フィルムの製造では、まず第1ポリマー層を形成する熱可塑性樹脂特にポリエステルと、それに隣接する第2ポリマー層を形成する熱可塑性樹脂特にポリオレフィンとの多層溶融フィルムを回転冷却ドラム上に共押し出し、次いでこのフィルムを回転冷却ドラムに密着させ冷却することで未延伸多層フィルムとする。その際、第1ポリマー層、第2ポリマー層を形成する熱可塑性樹脂には、好ましくはスルホン酸4級ホスホニウム塩を0.001~1wt%含有させ、該多層溶融フィルムが回転冷却ドラム上に到達する近傍において該フィルムの溶融面に非接触的に静電荷を印加する。例えばポリオレフィンとポリエステルとを別々の押し出し機に供給し、各々のポリマーの融点以上350℃までの温度、好ましくは同じ温度で溶融し、各溶融ポリマーを導管内あるいは成型用口金（ダイス）内部で合流させて多層状態とし、これを口金から吐出させ、さらに吐出フィルムに静電荷を印加させて冷却ドラムに密着させながら冷却固化させることにより未延伸多層フィルムを製造することができる。この未延伸多層フィルムは第1ポリマー層と第2ポリマー層とが隣接する2層以上の多層フィルムであればいかなる層数であっても良い。尚、熱可塑性樹脂原料は押し出し機に供給する前に乾燥することが好ましい。もっとも、ポリオレフィン原料は必ずしも乾燥する必要はないが、100℃以上 T_m （融点）未満の温度で乾燥したものを用いることもできる。前記の未延伸多層フィルムは、更に一軸方向あるいは二軸方向に延伸して一軸延伸多層フィルムあるいは二軸延伸多層フィルムとする。かかる一軸延伸多層フィルムあるいは二軸延伸多層フィルムを得るには上記の未延伸多層フィルムを延伸可能な温度（例えば、熱可塑性樹脂の T_g （ガラス転移温度）以上 $T_g+80℃$ 以下の温度）に加熱し少なくとも一軸方向に延伸する。また、延伸倍率は一軸延伸多層フィルムでは一軸方向に2~12倍とすることが好ましく、二軸延伸多層フィルムでは一軸方向に2.5倍以上、好ましくは3倍以上で、かつ面積倍率で8~40倍とすることが好ましい。二軸延伸多層フィルムは例えば未延伸多層フィルムを縦方向に延伸し、次いで横方向に延伸する、いわゆる縦一横逐次延伸法、縦方向と横方向を同時に延伸する同時二軸延伸法により製造することができる。この二軸延伸多層フィルムは、更に縦方向、あるいは横方向の一軸方向に、あるいは縦方向及び横方向の二軸方向に再延伸して二軸再延伸多層

フィルムとすることもできる。上記の一軸延伸多層フィルムあるいは二軸延伸多層フィルムは、さらに第1ポリマー層の熱可塑性樹脂の融点（ T_m ）より低い温度、好ましくは $T_m-(T_m-220)℃$ の温度で熱処理してから室温まで冷却する。さらに好ましくは第2ポリマー層の熱可塑性樹脂の融点（ T_m ）より低い温度、好ましくは $T_m-(T_m-120)℃$ の温度で熱処理してから室温まで冷却する。これにより、第2ポリマー層の延伸処理による分子配向が完全に緩和することなく、一軸延伸（熱処理）多層フィルムあるいは二軸延伸（熱処理）多層フィルムとすることができる。かくして得られた一軸延伸多層フィルムあるいは二軸延伸多層フィルムはその表面に、例えば、特公昭56-183815号や特公昭57-30854号等で知られるような表面活性化处理（例えばプラズマ処理、アミン処理、コロナ処理等）を施しても良い。

【0040】本発明の多層フィルムは、多層延伸フィルムそのまま使用しても良いし、第1ポリマー層あるいは第2ポリマー層を剥離分離して得られる単層延伸フィルムを種々の用途に用いることができる。例えば、厚みが3 μm 以下のポリエステル単層延伸フィルム、特に1 μm 以下の極薄単層延伸フィルムは延伸工程での破断や巻き不良等が生じ易いため、単層延伸フィルムでは生産歩留まりが低下する欠点があったが、本発明の多層延伸フィルムとして製膜し、その後単層延伸フィルムに分離すれば、極薄フィルムを容易に得ることができる。また、極薄フィルムはハンドリング面でも取り扱いが容易ではないが、本発明の多層延伸フィルムではハンドリングが必要な加工工程では多層延伸フィルムとして取り扱い、加工を施した後分離することでハンドリング性を上げることができる。

【0041】ポリエステル単層延伸フィルムとしては、コンデンサーフィルム（例えば肉厚3 μm 以下のフィルム）、プリンターリボン用フィルム（例えば肉厚5 μm 程度のフィルム）、磁気記録用、特にQIC用ベースフィルム等に有用である。特に、磁気記録用等の表面欠点を嫌う用途においては転写欠点の少ない本発明の多層延伸フィルムより得られた単層延伸フィルムを用いることは有効である。本発明の多層延伸フィルムを積層コンデンサー用途に用いる場合は多層フィルムの表面に金属膜を蒸着した後スリットし、金属膜を蒸着した表面層を分離することにより有効的に得ることができる。また、ポリオレフィン単層フィルムはコンデンサー用フィルム（例えば肉厚3 μm 以下のフィルム）、ノングレアフィルム（例えば肉厚50 μm 以下のフィルム）等に有用である。更に、感熱孔版印刷用フィルムとして使用する場合は、多層延伸フィルムの両面に和紙等の多孔質支持体を貼り付けた後に剥離分離することで、ハンドリング性を改良でき、工程破断をなくすことができる。この時、感熱孔版印刷用フィルムの熱収縮は適当に大きいこ

とが必要であるが、熱固定温度が低い場合これを満たし有効である。

【0042】多層フィルムの構成をE層/O層/E層の如きサンドイッチ構造とし、使用する直前に中間層のO層から両外層のE層を剥離分離することにより、表面の酸化膜が極めて少なく、また、異物の表面付着等の少ない超クリーンなO層単層フィルムを得ることができる。更にまた、多層延伸フィルムの構成をE層/O層/E層/O層/E層の如き5層のサンドイッチ構造とし、中間層のE層を剥離分離することにより、表面の酸化膜が極めて少なく、また、異物の表面付着等の少ない超クリーンなポリエステル(E層)単層フィルムを得ることができる。また、本発明の二軸延伸した多層フィルムからは各層を各々剥離分離することにより、二軸延伸した単層フィルムを同時に2つ以上の複数枚で得ることができ、高効率且つ低コストで得ることができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、各特性値は下記の方法で測定した。

【0044】1. 加熱引っ張り試験

第1ポリマー層及び第2ポリマー層の未延伸フィルムまたは一軸延伸フィルムをそれぞれ、1インチ幅、チャック間隔20mmとし、延伸条件の温度、歪み速度82%/秒で延伸倍率以上まで引っ張り、条件の延伸倍率となる歪みを生じた点での応力を延伸応力とする。応力算出時使用する厚みは引っ張り試験する前のサンプルの厚みを打点式厚み計で測定したものを採用する。

【0045】2. 厚み

延伸張力算出時使用する厚みは、多層延伸フィルムを剥離分離したフィルムを重量法にて測定する。

【0046】3. 厚み斑

厚み3 μ m以上のフィルムではアンリツ電気製連続フィルム厚さ測定器により、二軸延伸フィルムの横方向の両エッジ部を100mmづつ落とした中央部を横方向(幅方向)にそって測定し、その最大値と最小値の差を厚み斑とする。一方厚み3 μ m未満のフィルムでは大塚電子(株)光干渉膜厚計により、厚さ3 μ m以上の場合と同じように処理したサンプルについて幅方向にそって厚みを測定し、その最大値と最小値の差を厚み斑とする。

【0047】4. 接着力

フィルムを幅10mm、チャック間隔100mmとし、第1ポリマー層を第2ポリマー層から剥離角度180度で2m/分の速度で剥離したときにかかる張力(g)を測定する。この張力の平均値とサンプル幅(10mm)から得られた幅1cm当たり張力を接着力:T(g/cm)とする。

【0048】5. 転写欠点

ボラリスコープを使用し100~500cm²の面積のフィルムを目視で大まかに欠点に印をつけ、その後顕

微鏡で90 μ m以上の転写欠点であることを確認し3000cm²に換算した値を転写欠点の数とする。

【0049】6. 融点

DSC(デュボン社製・V4. OB2000型器)を用いて20℃/分の昇温速度でサンプル(10mg)を昇温させた際の、融解に伴う吸熱ピークの頂上部に相当する温度を融点とする。

【0050】7. ガラス転移温度

DSC(デュボン社製・V4. OB2000型器)を用いて20℃/分の昇温速度でサンプル(10mg)を昇温させてガラス転移温度を測定する。

【0051】[実施例1]第1ポリマーとして3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸テトラ-*n*-ブチルホスホニウムをジカルボン酸成分に対し3mmol%、平均粒径0.12 μ mのSiO₂粒子をポリエステルに対し0.3wt%、炭酸カルシウムを0.03wt%配合した固有粘度0.60のポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート(T_m=263℃、T_g=113℃)のペレットを用い、これを170℃で6時間乾燥した後、押出し機に供給し、300℃で熔融押出した。

【0052】一方、第2ポリマーとして3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸テトラ-*n*-ブチルホスホニウムを0.05wt%含有したエチレン-プロピレンランダム共重合体(共重合ポリプロピレン)のペレットを用い、これを100℃で1時間乾燥した後、別の押出し機に供給し、300℃で熔融押出した。

【0053】それぞれの熔融ポリマーをダイス内部で合流させ、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート/共重合ポリプロピレン/ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートの3層多層構造とした後、口金から吐出させ、ついで60℃に保たれた冷却ドラムに静電荷を印加して密着させることにより冷却固化させて3層の未延伸多層フィルムを得た。

【0054】次いで、この未延伸多層フィルムを赤外線ヒーターによる加熱で120℃に加熱した後長手方向に4.0倍延伸し、直ちに20℃まで冷却した。続いて、横方向にテンター横方向延伸装置を用いて、120℃で4倍延伸した後、210℃で熱固定を施し、室温まで冷却した後巻き取った。

【0055】得られた二軸延伸多層フィルムはポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート(PE_N)層の厚みが1.0 μ m、共重合ポリプロピレン層の厚みが5 μ mであり、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート層の延伸応力は1.5kg/mm²、厚みと延伸応力の積は1.5 \times 10⁻³kg/mmであり、共重合ポリプロピレン層の延伸応力は0.25kg/mm²、厚みと延伸応力の積は1.25 \times 10⁻³kg/mmであった。さらに、該二軸延伸多層フィルムでのポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート層の厚み斑は0.15 μ m、転写欠点は8個/300

0 cm²であった。また、製膜での切断回数は8時間に0回であった。

【0056】前記二軸延伸多層フィルムは、さらにフィルム製造工程内で各層に剥離分離し、得られたポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートフィルム(単層フィルム)を巻き取った。このフィルムはコンデンサー用として使用したところ問題なく良好であった。

【0057】[実施例2] 延伸温度を130℃に変更する以外は実施例1と同様に行って、二軸延伸多層フィルム及びPENフィルムを得た。この結果は表1に示すが、厚み斑、切断、転写欠点に問題なく良好であった。

【0058】[実施例3, 4] 第2ポリマーとして実施例1と同じ共重合ポリプロピレン又は、3, 5-ジカルボンキシベンゼンスルホン酸-n-ブチルホスホニウムを0.05wt%含有させたポリプロピレン(T_m:160℃、メルトフローレイト:20g/10分、ホモポリプロピレン)を用い、表1に示す層構成、延伸温度条件で製膜する以外は実施例1同様にして二軸延伸多層フィルム及びPENフィルムを得た。この結果は表1に示すが、厚み斑、切断、転写欠点に問題なく良好であった。

【0059】[比較例1, 2] 表2に示す層構成、延伸温度条件で製膜する以外は実施例1同様にして二軸延伸多層フィルム及びPENフィルムを得た。この結果は表2に示すが、厚み斑が悪く、切断も8時間に数回と頻度の高いもので、工程の歩留まりを下げ、不十分な結果となった。

【0060】[実施例5] 第1ポリマーとして酢酸カリウムをジカルボン酸成分に対し12mmol%、平均粒径1.5μmのシリカ粒子を0.4wt%添加した固有粘度(オルソクロロフェノール、35℃)0.60のポリエチレンテレフタレート(PET)のペレットを用い、これを170℃で3時間乾燥した後、押出機に供給し、280℃で溶融押出した。一方、第2ポリマーとして実施例1と同じ共重合ポリプロピレンのペレットを用い、100℃で1時間乾燥した後、別の押出機に供給し、ポリエチレンテレフタレートと同じ温度の280℃で溶融押出した。

【0061】各々の溶融ポリマーをダイス内部で合流させ、ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン/ポリエチレンテレフタレートの3層多層構造とした後、口金から吐出させ、次いで20℃に保たれた冷却ドラムに静電荷を印加しながら密着させることにより冷却固化さ

せて3層の未延伸多層フィルムとした。この未延伸多層フィルムを加熱ロールに接触させて90℃に加熱した後、長手方向に3.5倍延伸し、直ちに20℃まで冷却した。続いて横方向にテンター式横延伸装置を用いて90℃で3.5倍延伸した後、200℃で熱処理を施し、室温まで冷却した後巻き取った。

【0062】得られた二軸延伸多層フィルムは、外層のポリエチレンテレフタレート層の厚みが1.5μmで、延伸応力が0.45kg/mm²、延伸応力と厚みの積が1.35×10⁻³kg/mmであり、内層のポリプロピレン層の厚みが5μmで、延伸応力が0.25kg/mm²、延伸応力と厚みの積が1.25×10⁻³kg/mmであった。さらに、該二軸延伸多層フィルムは、外層のポリエチレンテレフタレート層の厚み斑が0.15μm、転写欠点は10個/3000cm²であった。また、製膜での切断回数は8時間に0回であった。

【0063】前記二軸延伸多層フィルムは、さらにフィルム製造工程内で各層に剥離分離し、得られたポリエチレンテレフタレートフィルム(単層フィルム)を巻き取った。このフィルムはコンデンサー用として使用したところ問題なく良好であった。

【0064】[実施例6, 7] 第2ポリマーとして3, 5-ジカルボンキシベンゼンスルホン酸-n-ブチルホスホニウムを0.05wt%含有させたポリプロピレン(T_m:160℃、メルトフローレイト:3g/10分、ホモポリプロピレン)又は実施例4と同じポリプロピレンを用い、表1に示す層構成、延伸温度条件で製膜する以外は実施例5同様にして二軸延伸多層フィルム及びPETフィルムを得た。この結果は表1に示すが、厚み斑、切断、転写欠点に問題なく良好であった。

【0065】[比較例3~6] 第2ポリマーとして実施例1と同じ共重合ポリプロピレン又は、3, 5-ジカルボンキシベンゼンスルホン酸-n-ブチルホスホニウムを0.05wt%含有させたポリプロピレン(T_m:160℃、メルトフローレイト:20g/10分、ホモポリプロピレン)を用い、表2に示す層構成、延伸温度条件で製膜する以外は実施例5同様にして二軸延伸多層フィルム及びPETフィルムを得た。この結果は表2に示すが、厚み斑が悪く、切断も8時間に数回と頻度の高いもので、工程の歩留まりを下げ、不十分な結果となった。

【0066】

【表1】

延伸条件	層構成	℃	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
			E/O/E	E/O/E	E/O/E	E/O/E	E/O/E	E/O/E	E/O/E
延伸条件	延伸温度	℃	120	130	120	120	90	90	100
	縦延伸倍率	倍	4	4	4	4	3.5	3.5	3.5
	横延伸倍率	倍	4	4	4	4	3.5	3.5	3.5
	縦横延伸倍率	倍	4	4	4	4	3.5	3.5	3.5
第1ポリマー層	素材		PEN	PEN	PEN	PEN	PET	PET	PET
	厚み	μm	1	1	4.5	1.5	1.5	1.5	4.5
	延伸応力	kg/mm ²	1.5	0.6	1.5	1.5	0.45	0.45	0.2
	厚み×延伸応力	kg/mm	3	1.2	13.5	4.5	1.35	1.35	1.8
第2ポリマー層	素材		共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR3)	共重合ポリプロピレン (MFR20)
	厚み	μm	5	5	5	5	5	5	4.5
	延伸応力	kg/mm ²	0.25	0.22	0.25	0.38	0.25	0.25	0.4
	厚み×延伸応力	kg/mm	1.25	1.1	1.25	1.9	1.25	1.25	1.8
第1ポリマー層特性	厚みR	μm	0.15	0.2	0.3	0.2	0.15	0.2	0.4
	切断回数	回/8時間	0	0	0	0	0	0	0
	転写欠点	個/3000cm ²	8	6	8	14	10	10	18

【0067】

* * 【表2】

延伸条件	層構成	℃	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
			E/O/E	E/O/E	E/O/E	E/O/E	E/O/E	E/O/E
延伸条件	延伸温度	℃	120	130	90	100	90	100
	縦延伸倍率	倍	4	4	3.5	3.5	3.5	3.5
	横延伸倍率	倍	4	4	3.5	3.5	3.5	3.5
	縦横延伸倍率	倍	4	4	3.5	3.5	3.5	3.5
第1ポリマー層	素材		PEN	PEN	PET	PET	PET	PET
	厚み	μm	1	1	1	4.5	1.2	1.5
	延伸応力	kg/mm ²	1.5	0.6	0.45	0.25	0.45	0.25
	厚み×延伸応力	kg/mm	3	1.2	0.9	2.25	1.08	0.75
第2ポリマー層	素材		共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)	共重合ポリプロピレン (MFR20)
	厚み	μm	14	6	5	10	5	5
	延伸応力	kg/mm ²	0.25	0.22	0.25	0.3	0.25	0.4
	厚み×延伸応力	kg/mm	3.5	1.32	1.25	3	1.25	2
第1ポリマー層特性	厚みR	μm	0.6	0.3	0.2	0.8	0.2	0.9
	切断回数	回/8時間	5	2	多発	0	0	5
	転写欠点	個/3000cm ²	10	10	12	25	20	30

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、多層延伸フィルムの層素材、厚み、延伸温度、延伸倍率を最適に選ぶことにより、該フィルムの生産性及び品質を向上させることができる。特に、コンデンサーや高感度孔版印刷用フィルム※

※として使用する場合、加工工程でのハンドリングが行いやすく、加工時の破断を減らすことができる。また、転写欠点が少なく磁気記録材料として第1ポリマー層を使用した場合、ドロップアウトが少ない良好なテープを得ることができる。